

- [62] 关德淑、张大权、朱大模、《饱和脂肪醇质谱解释程序的应用》。同上。
- [63] 朱思俞、张金培, 高等学校化学学报, 第二卷、第三期, 第 309 页, 1981年。
- [64] Hilmer, R. M. , and Taylor, J. W. , Anal. Chem. 51 (1979) 1361.
- [65] Mckeen, L. W. and Taylor, J. W. , ibid, P. 1368.

## 低熔点金属镓的火花源质谱定量分析

金万逸 马树欽 郑于光 黄建荣

### 一、引 言

火花源质谱分析已广泛用于高熔点金属材料。镓因其熔点很低(29.8℃), 在室温下不能采用通常的固体样品火花源质谱分析。近年来, 国内外都采用了一种冷却电极系统<sup>[1]</sup>, 使低熔点金属也能象其它高熔点金属一样被分析, 但是在火花放电过程中, 镓电极容易熔化, 一旦熔化, 两根电极极易沾连, 使火花熄灭, 严重影响了曝光速度。为此, 我们试用了多种金属作对电极进行火花放电。实验表明, 以金属铯作对电极时, 可使曝光速度提高4—5倍。

质谱定量分析用的镓标准样品, 目前很难得到。为了探讨低熔点金属的定量分析方法, 我们利用真空熔融掺杂法, 将Zn、Hg、Sn、Cd、In和Pb六种元素以不同浓度掺入镓中, 以此作为参考样品(其中以In为内标), 测出了相对灵敏度系数。

本实验使用的仪器为中国科学院科学仪器厂生产的Zhp—IG型火花源双焦聚质谱仪及MD—100型自动测微光度计, 用DJS—131电子计算机进行数据处理。

### 二、实 验

#### 1. 样品冷却系统及温度曲线

低熔点金属的火花源质谱仪分析, 通常采用如图1所示的样品冷却系统。为观察其冷却效果。我们利用由电位差计、检流计、铜—康铜热电偶组成的温度计, 在高真空条件下测量电极、银铍、冷阱处的温度。在没有火花放电的情况下, 冷阱中加入液氮后各处温度随时间的变化情况如图2—4。当各处温度达到平衡后, 开始火花放电, 由于放电过程中产生热量, 使各处温度上升。温度随脉冲频率、脉冲宽度及射频电压变化的动态冷却平衡曲线如图5—7所示。实验表明, 射频电压及脉冲频率对样品温度的影响较大, 而脉冲宽度的变化对电极温度影响不大, 所以在分析低熔点金属时, 射频电压及脉冲频率不宜用的过大。在我们的实验中, 射频电压选为15—20kv, 脉冲频率30—300c/s, 脉冲宽度60—100 $\mu$ s, 曝光前冷却温度达到平衡时间选为30—40分钟。

#### 2. 对电极的选择

为了找出合适的对电极，将高纯Ti、W、Mo、Nb、Zr、Re、Pt等金属作为对电极进行打火实验。其方法是用一根含有In内标的镅电极与上述几种金属作对电极进行打火，记

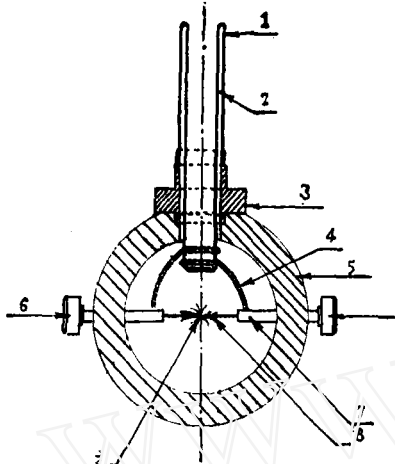


图1 电极冷却系统  
1. 派热克玻璃；2. 隔热层；3. 法兰盘；4. 银瓣；5. 离子源；6. 调节杆；7. 绝缘柱；8. 样品；9. 放电火花。

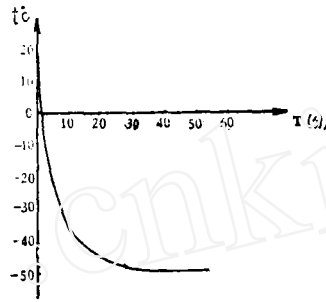


图2 玻璃冷却器静态冷却曲线，  
测温点：玻璃冷却器

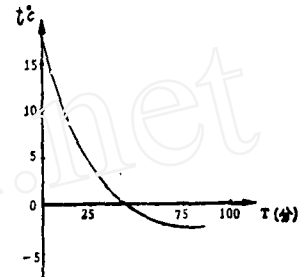


图3 电极夹处静态冷却曲线，  
测温点：镅电极夹处

下达到一定库伦量的曝光时间，并把经过显影处理的感光板用自动测微光度计对In内标及对电极的非饱和谱线进行透过率测定。以 $\Delta = \log(1/T - 1)$  (T为谱线的透过率)为纵坐

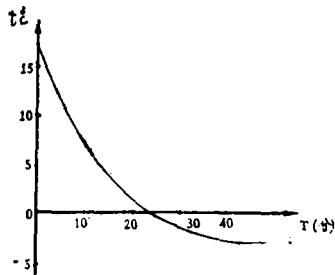


图4 银瓣处静态冷却曲线，  
测温点：银瓣处中间

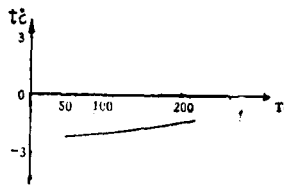


图5 脉冲宽度与温度的关系，  
测温点：镅电极夹处  
条件：高压1.2KV频率30C/S

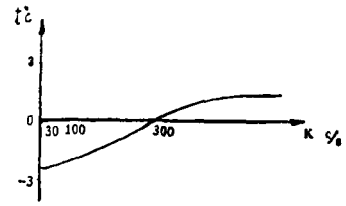


图6 脉冲频率与温度的关系，  
测温点：镅电极夹处  
条件：高压1.2KV脉宽40μS

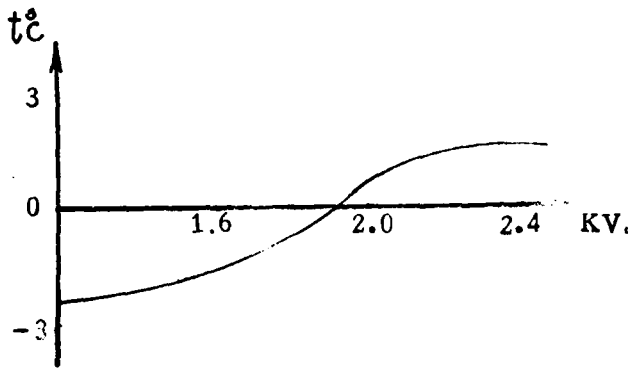


图7 打火电压与温度的关系，  
测温点：镅电极夹处，  
条件：频率30C/S脉宽40μS

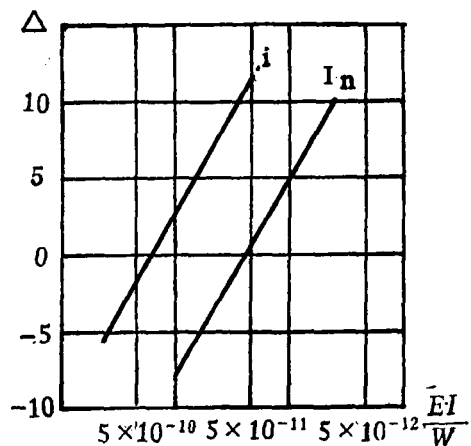


图8 工作曲线

标, 以 $EI/W$ 为横坐标, 绘出各元素的工作曲线(如图8)。在相同黑度下找出 $(EI/W)_{I_n}$ 及 $(EI/W)_i$ , 根据

$$C_i = \frac{(EI/W)_{I_n}}{(EI/W)_i} C_{I_n} \quad (1)$$

求出对电极的贡献量

其中:  $C_i$ —对电极离子在总曝光量中含量。

$C_{I_n}$ —内标元素的含量。

$E$ —总曝光量。

$I$ —同位素丰度。

$W$ —谱线面积。

表1列出了各种对电极参加的曝光量及打火状况。

表1 各种对电极的参加曝光量及打火状况

对电极	打火状况				
	打火条件	打火沾连否	打火连续否	打火速度	参加曝光量
W	20kv. 60 $\mu$ S 30c/S	否	不连续	慢	$3.4 \times 10^{-4}$
Re	20kv. 80 $\mu$ S 30c/S	否	连续	快	$3.0 \times 10^{-3}$
Mo	17kv. 60 $\mu$ S 30c/S	沾	不连续	较慢	$7.6 \times 10^{-1}$
Zr	15kv. 60 $\mu$ S 30c/S	沾	不连续	较慢	$1.4 \times 10^{-1}$
Nb	15kv. 60 $\mu$ S 30c/S	否	不连续	较慢	$3.0 \times 10^{-2}$
Ti	15kv. 60 $\mu$ S 30c/S	沾	不连续	较慢	$1.5 \times 10^{-2}$
Pt	15kv. 60 $\mu$ S 30c/S	沾	连续	较快	$2.5 \times 10^{-2}$

实验结果表明, 对电极与内标元素的工作曲线平行且呈线性, 即对电极在各级曝光中所参与的曝光量与镓主体元素参与曝光量之比是恒定的。如果对电极在各级曝光中参与的曝光量时多时少, 将使定量分析计算变得非常复杂, 所以对电极工作曲线呈线性, 使定量分析计算简化, 从而用对电极成为可能。

由表1可看出, 金属铯作为对电极比较理想, 该电极在打火时不沾连, 火花连续, 曝光速度快, 与镓对镓曝光比较, 其速度可提高3—4倍。尤其是在打火曝光时, 铯电极对总曝光量中的贡献极微, 所以其杂质对镓中杂质的影响可以忽略不计。实验表明, 改变频率、脉冲宽度及射频电压对对电极离子的贡献没有显著的影响。但是当对电极不冷却时, 曝光速度明显减慢。

### 3. 参考标准样品制备

用质谱仪作铯的定量分析，必须有铯的标样与未知样品作比较。但目前没有以铯为基体的标样，因此限制了对铯的定量分析。为了探讨对铯的定量分析方法，我们采用真空熔融掺杂方法将Zn、Cd、In、Hg、Sn、Pb六种金属作为杂质，以不同浓度掺入铯中作为参考标准，并经化学光谱、原子吸收、质谱方法进行测定，除Cd以外，测量值与配制值极为接近，结果是令人满意的，其数据列于表2。用不同杂质浓度的参考标样测定了Zn、Hg、Sn、Pb四种元素的相对灵敏度系数，结果表明相对灵敏度系数与杂质浓度和对电极材料无关。表3列出了上述四种元素以In为基准元素的相对灵敏度系数R。

表2 参考标样分析结果

元素	1号样品			2号样品			3号样品		
	配制浓度	原子吸收	质谱	配制浓度	原子吸收	质谱	配制浓度	原子吸收	光谱
Pb	$4.0 \times 10^{-5}$	—	—	$4.6 \times 10^{-6}$	—	—	$4.9 \times 10^{-7}$	—	$5.9 \times 10^{-7}$
Cd	$2.0 \times 10^{-5}$	—	—	$2.5 \times 10^{-6}$	—	—	$2.6 \times 10^{-7}$	—	$<1.0 \times 10^{-8}$
In	$2.0 \times 10^{-5}$	—	—	$2.7 \times 10^{-6}$	—	—	$2.9 \times 10^{-7}$	—	$1.0 \times 10^{-7}$
Hg	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	—	$5.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-6}$	—	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$	—
Zn	$3.7 \times 10^{-5}$	—	—	$4.0 \times 10^{-6}$	—	—	$4.6 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$
Sn	$2.0 \times 10^{-5}$	—	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-6}$	—	—	$2.0 \times 10^{-7}$	—	—

表3 几种元素的相对灵敏度系数

元素	Zn	Hg	Sn	Pb	In
R	0.89	0.53	1.0	1.4	1.0

## 三、结果与讨论

根据上述实验结果，我们认为用火花源质谱分析铯时，采用以高纯铯为对电极，可以加快曝光速度，而且在曝光量中，铯的贡献很小，因而可以不考虑纯度为四个九以上的铯中杂质对分析的影响。

表6给出了Zn、Sn、Hg、Pb四个元素的定量分析结果，并与活化分析数据作了比较。

表 6

活化与质谱分析数据比较

元素	质 谱	活 化
Zn	$2 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$
Sn	$5 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-6}$
Hg	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
Pb	$< 8 \times 10^{-6}$	—

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mithat Nalbantagli, *Advances in M.S.* Vol. 3, p183.
- [ 2 ] 金万遂, 马树钦, 徐惠敏. 《质谱》№. 1 P.75 (1980)
- [ 3 ] Л. Н. Шабанова, Н. Р. Шелпакова, И. И. Г. Лоделевин, *Журнал аналитической химии.* № 6. p1142 (1978)

## 新型组合式离子探测器

孙光宇 邓中国

(北京 401 所)

**[摘要]** 本离子探测器是由连续电子倍增管和闪烁探测器两部分组成的。国产BDT型陶瓷连续电子倍增管用作离子—电子转换和次级电子放大。闪烁晶体及光电倍增管等组成的闪烁探测器用来探测电子倍增管输出的电子束流。这种组合式离子探测器具有低噪声 ( $10^{-21}$  安培) 和优良的脉冲幅度分辨率等优点。在 15 千伏转换电压下可获得幅度为 6 伏的脉冲信号, 探测灵敏度为  $10^{-10}$  安培。

## 一、引 言

用于质谱计的闪烁探测器是Richards等<sup>[1]</sup>在1950年首先提出的, 由于这种离子探测器是使离子束直接打在闪烁晶体上, 不但光电子产额低, 质量歧视效应大, 而且还容易损坏闪烁晶体。1960年Daly<sup>[2]</sup>提出采用离子—电子转换机构, 并馈给约3万伏高压, 离子经加速后轰击转换电极, 转换生成次级电子, 这些电子经加速再轰击闪烁体。这种闪烁探测器克服了上述缺点, 明显提高了探测灵敏度。但由于采用数万伏高压会引起场致发射而增加本底